Searching PAJ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-311149

(43)Date of publication of application: 26.11.1996

(51)Int.Cl.

C08G 18/50 C08G 18/18 C08G 18/66 C08J 9/02 C08J 9/12 //(C08G 18/50 C08G101:00

CO8L 75:04

(21)Application number: 07-125429

(71)Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing:

24.05.1995

(72)Inventor: WADA HIROSHI

)

TSUKIDA NOBUAKI

(54) PRODUCTION OF FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce the subject foam, remarkably improved in curability without using a large amount of an amine-based catalyst and useful as automotive seat cushions, etc., by using a specific high-molecular weight active hydrogen compound.

CONSTITUTION: (A) A high-molecular weight active hydrogen compound which is at least partially a high-molecular weight piperazine-based polyol, having at least ≥ 2 groups containing active hydrogens reactive with isocyanate groups and prepared by carrying out the ring opening and addition reaction of (i) piperazines [e.g. N-(2-aminoethyl)piperazine] with (ii) an alkylene oxide with (B) a polyisocyanate compound without using (C) an amine-based catalyst or by using the amine-based catalyst in an amount of ≤ 0.2 pt.wt. based on 100 pts.wt. component (A) in the presence of (D) an assistant such as a foaming agent (preferably water and/or an inert gas).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.03.2002

Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

06.04.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-311149

(43)公開日 平成8年(1996)11月26日

(51) Int.Cl. ⁶		酸別記号	· 方内整理番号	FΙ				技術表示箇所
C08G	18/50			C08G	18/50		NEE	
	18/18	NFV			18/18		NFV	
	18/66	NEY			18/66		NEY	
C 0 8 J	9/02	CFF		C 0 8 J	9/02		CFF	
	9/12	CFF		•	9/12		CFF	
	.,		審查請求	未請求 請求	ド項の数10	OL	(全 12 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番	号	特願平 7-125429		(71) 出顧		0044 株式会	社	
(22)出願日		平成7年(1995)5	月24日		東京都	5千代田	区丸の内2丁	目1番2号
				(72)発明	者 和田	浩志		
							市幸区景越3 会社玉川分室	丁目474番地 2 内
				(72)発明	者 突田	宜昭		
							市幸区塚越3	丁目474番地 2 内
				(74)代理	人 弁理士	: 泉名	謙治	

(54) 【発明の名称】 軟質ポリウレタンフォームの製造方法

(57)【要約】

【構成】高分子量ポリオール、架橋剤およびイソシアネートを触媒の存在下反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造する方法において、ピペラジン類にアルキレンオキシドを反応させて得られる高分子量ポリオールおよび/または低分子量ポリオールを使用することを特徴とする。

【効果】キュア性が向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】イソシアネート基と反応しうる活性水素含有基を2以上有する高分子量活性水素化合物およびポリイソシアネート化合物を触媒や発泡剤などの助剤の存在下に反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造するにあたり、(1)前記高分子量活性水素化合物の少なくとも一部がピペラジン類にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られる高分子量ピペラジン系ポリオールであり、かつ(2)アミン系触媒を使用しないか、または全前記高分子量活性水素化合物100重量部に対し0.2重量部以下のアミン系触媒を使用する、ことを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項2】イソシアネート基と反応しうる活性水素含有基を2以上有する高分子量活性水素化合物、架橋剤およびポリイソシアネート化合物を触媒や発泡剤などの助剤の存在下に反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造するにあたり、(1)前記高分子量活性水素化合物の少なくとも一部がピペラジン類にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られる高分子量ピペラジン系ポリオールであるか、または架橋剤の少なくとも一部がピペラジン類にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られる低分子量ピペラジン系ポリオールであり、かつ

(2) アミン系触媒を使用しないか、または全前記高分子量活性水素化合物100重量部に対し0.2重量部以下のアミン系触媒を使用する、ことを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項3】架橋剤の少なくとも一部が前記低分子量ピペラジン系ポリオールであり、かつ前記高分子量活性水素化合物の少なくとも一部が、ピペラジン類以外のアミン類にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られ 30 る高分子量アミン系ポリオールである、請求項2の製造方法。

【請求項4】架橋剤の少なくとも一部が前記低分子量ピペラジン系ポリオールであり、かつ前記高分子量活性水素化合物の少なくとも一部が前記高分子量ピペラジン系ポリオールである、請求項2の製造方法。

【請求項5】アミン系触媒を使用しない、請求項3または4の製造方法。

【請求項6】前記高分子量ビペラジン系ポリオールの水酸基あたりの分子量が1000以上1000以下である、請求項1または2の製造方法。

【請求項7】前記低分子量ピペラジン系ポリオールの水酸基あたりの分子量が50以上1000未満である、請求項1または2の製造方法。

【請求項8】ピペラジン類が、N-(2-アミノエチル)ピペラジンである、請求項1~7のいずれかの製造方法。

【請求項9】発泡剤が、水および/または不活性ガスである、請求項1~8のいずれかの製造方法。

【請求項10】軟質ポリウレタンフォームが高弾性ポリ

ウレタンフォームである、請求項1~9のいずれかの製 造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、軟質ボリウレタンフォームの製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】軟質ポリウレタンフォームは、一般的に、優れた弾性触感により、主に、自動車用シートクッションやシートバック、家具用品等に多用されている。【0003】従来から、軟質ポリウレタンフォームを製造するためには、ある一定量以上のアミン系触媒の添い必須であった。しかし、近年、このアミン系触媒に起因する自動車ガラスの表面曇り問題(フォギング問題)が、クローズアップされるようになってきた。フォギングを防ぐ目的で、アミン系触媒の構造の一部をイソシアネートと反応するように、ヒドロキシル化またはアミノ化したもの(以下、反応型アミン系触媒という)が使用されてきた。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかし、反応型アミン系触媒は、反応途中でイソシアネートと反応するため、反応後半の触媒活性が低くなり、脱型性(キュア性)が不十分であった。特に最近は、短時間で成形品を脱型することが求められているため、反応型アミン系触媒の添加量も多くなり、熱分解によって再発生するアミン系触媒によるフォギングも、問題になっていた。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の問題点 を解決した下記発明である。

【0006】イソシアネート基と反応しうる活性水素含有基を2以上有する高分子量活性水素化合物およびポリイソシアネート化合物を触媒や発泡剤などの助剤の存在下に反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造するにあたり、(1)前記高分子量活性水素化合物の少なくとも一部がピペラジン類にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られる高分子量ピペラジン系ポリオールであり、かつ(2)アミン系触媒を使用しないか、または全前記高分子量活性水素化合物100重量部に対し0.2重量部以下のアミン系触媒を使用する、ことを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

【0007】イソシアネート基と反応しうる活性水素含有基を2以上有する高分子量活性水素化合物、架橋剤およびポリイソシアネート化合物を触媒や発泡剤などの助剤の存在下に反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造するにあたり、(1)前記高分子量活性水素化合物の少なくとも一部がピペラジン類にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られる高分子量ピペラジン系ポリオールであるか、または架橋剤の少なくとも一部がピペラジン類にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得

られる低分子量ピペラジン系ボリオールであり、かつ (2) アミン系触媒を使用しないか、または全前記高分 子量活性水素化合物100重量部に対し0.2重量部以 下のアミン系触媒を使用する、ことを特徴とする軟質ポ リウレタンフォームの製造方法。

【0008】 (ピペラジン系ボリオール) 本発明におい て使用するピペラジン系ポリオールとは、ピペラジン類 にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られるポ リオキシアルキレンポリオールである。本発明でいうビ ペラジン類とは、ピペラジンのみならずピペラジン中の 10 ルであることが好ましい。 水素原子をアルキル基やアミノアルキル基などの有機基 で置換した置換ピペラジンをも意味する。該ピペラジン 類はアルキレンオキシドが反応しうる活性水素を少なく とも2個有することを必須とする。このような化合物を 開始剤としてアルキレンオキシドを開環付加反応させて 得られるピペラジン系ポリオールにおいては、ピペラジ ン類における環を構成する2個の窒素原子は3級アミン となる。

【0009】ピペラジン類のなかでも、置換ピペラジン が好ましく、特にアミノアルキル基などで水素原子を置 20 換してなる、窒素原子を分子中に3個以上有する置換ビ ペラジンが好ましい。置換ビペラジンのなかではN-置 換ピペラジンが好ましく、特にN-アミノアルキルピペ ラジン類が好ましい。

【0010】具体的なピペラジン類には、ピペラジン、 2-メチルピペラジン、2-エチルピペラジン、2-ブ チルピペラジン、2-ヘキシルピペラジン、2,5-、 ン、2,3,5,6-または2,2,5,5-テトラメ 水素原子を低級アルキル基で置換したアルキルピペラジ ン類、N- (2-アミノエチル) ピペラジンなど、環を 構成する窒素原子に結合した水素原子をアミノアルキル 基で置換したN-アミノアルキルピペラジン類などがあ る。特にN-(2-アミノエチル)ピペラジンが好まし

【0011】ピペラジン類に開環付加反応させるアルキ レンオキシドとしては、炭素数2~4のアルキレンオキ シドが好ましい。具体的にはエチレンオキシド、プロピ レンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブ 40 チレンオキシドから選ばれる少なくとも1種が好まし い。特に、プロピレンオキシドとエチレンオキシドの併 用が好ましい。

【0012】本発明においては、(A)高分子量活性水 素化合物を使用する場合において、高分子量活性水素化 合物の少なくとも一部が高分子量ピペラジン系ポリオー ルであるか、(B) 高分子量活性水素化合物および架橋 剤を使用する場合において、(B-1) 高分子量活性水 素化合物の少なくとも一部が高分子量ビペラジン系ポリ オールであるか、または (B-2) 架橋剤の少なくとも 50 オキシド、および2, 3ーブチレンオキシドから選ばれ

一部が低分子量ピペラジン系ボリオールであることを特 徴とする。

【0013】本発明においては、(B) 高分子量活性水 素化合物および架橋剤を使用する場合の方が(A)高分 子量活性水素化合物を使用する場合より好ましい。特に (B-2) の場合が好ましい。

【0014】さらに、架橋剤の少なくとも一部が低分子 量ピペラジン系ポリオールであり、かつ高分子量活性水 素化合物の少なくとも一部が高分子量アミン系ポリオー

【0015】本発明をもっとも効果的なものにするには 高分子量活性水素化合物の少なくとも一部が高分子量ビ ペラジン系ポリオールであり、かつ、架橋剤の少なくと も一部が低分子量ピペラジン系ポリオールであることが 好ましい。次に、高分子量活性水素化合物および架橋剤 について説明する。

【0016】(高分子量活性水素化合物)本発明におい て使用する高分子量活性水素化合物としては、高分子量 ピペラジン系ポリオール、高分子量アミン系ポリオー ル、それら以外のポリオキシアルキレンボリオール、ポ リマー分散ポリオールなどがある。以下それぞれについ て説明する。

【0017】(高分子量ピペラジン系ポリオール)高分 子量ピペラジン系ポリオールとは、前述のピペラジン系 ポリオールのうち分子量の高いものをいう。高分子量ピ ペラジン系ポリオールの水酸基あたりの分子量は100 0以上10000以下、特に1000~3000である ことが好ましい。水酸基数は2~4が好ましい。

【0018】高分子量ピペラジン系ポリオールは末端や チルピペラジンなどの環を構成する炭素原子に結合した 30 内部にオキシエチレン基を含有することが好ましく、そ の含有量は3~30重量%、特に5~30重量%である ことが好ましい。オキシエチレン基の大部分は分子鎖の 末端部分に存在することが好ましい。

> 【0019】高分子量ピペラジン系ポリオールは2種以 上の混合物であってもよく、その場合の好ましい平均水 酸基数、平均水酸基価の範囲は上記の通りである。

> 【0020】高分子量ピペラジン系ポリオールを使用す る場合、全高分子量活性化合物中30~80重量%、特 に40~70重量%使用することが好ましい。

【0021】 (高分子量アミン系ポリオール) 高分子量 アミン系ポリオールとしては、ピペラジン類以外のアミ ン類を開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加反 応させて得られる、ポリオキシアルキレンポリオールが 用いられる。

【0022】アルキレンオキシドとしては炭素数2以上 のアルキレンオキシド、具体的には、エチレンオキシ ド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、 2、3-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、が例示 される。特に、プロピレンオキシド、1,2-ブチレン る少なくとも1種とエチレンオキシドの併用が好ましい。

【0023】開始剤として使用されるアミン類としては、ポリアミン、アルカノールアミンなどがある。具体的には、エチレンジアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、およびこれらにアルキレンオキシドを開環付加反応して得られる目的物よりは低分子量のボリオキシアルキレンポリオールなどがある。これら開始剤は1種のみ使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0024】高分子量アミン系ポリオールは、末端や内 10 部にオキシエチレン基を含有することが好ましく、その含有量は3~30重量%であることが好ましい。オキシエチレン基の大部分は分子鎖の末端部分に存在することが好ましい。

【0025】高分子量アミン系ポリオールの水酸基あたりの分子量は1000~1000、特に1000~300であることが好ましい。水酸基数は2~8が好ましい。

【0026】高分子量アミン系ポリオールは2種以上の 混合物であってもよく、その場合の好ましい平均水酸基 20 数、平均水酸基価の範囲は上記の通りである。

【0027】高分子量アミン系ポリオールを使用する場合、全高分子量活性化合物中30~80重量%、特に40~70重量%使用することが好ましい。

【0028】 (ポリオキシアルキレンポリオール) 上記 以外のポリオキシアルキレンポリオールとしてはピペラジン類や他のアミン類以外の、活性水素を2個以上有する活性水素化合物を開始剤としてアルキレンオキシド開環付加反応させて得られるポリオキシアルキレンポリオールが用いられる。

【0029】アルキレンオキシドとしては炭素数2以上のアルキレンオキシド、具体的には、エチレンオキシド、 ド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、 2,3-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、が例示 される。特に、プロピレンオキシド、1,2-ブチレン オキシド、および2,3-ブチレンオキシドから選ばれ る少なくとも1種とエチレンオキシドの併用が好ましい。

【0030】開始剤として使用される活性水素化合物としては、多価アルコール、多価フェノール、などがある。具体的には、たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4ーブタンジオール、1,6ーヘキサンジオール、グリセリン、ドリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、デキストロース、シュークロース、ビスフェノールA、およびこれらにアルキレンオキシドを開環付加反応して得られ目的物よりは低分子量のポリオキシアルキレンポリオール、などがある。これら開始剤は1種のみ使用してもよく、2種以上を併用してもよい。特に50

好ましい開始剤は多価アルコールである。

【0031】このポリオキシアルキレンポリオールは、 末端や内部にオキシエチレン基を含有することが好まし く、その含有量は3~30重量%であることが好まし い。オキシエチレン基の大部分は分子鎖の末端部分に存 在することが好ましい。

【0032】このポリオキシアルキレンポリオールの水酸基あたりの分子量は1000~10000、特に1000~3000であることが好ましい。水酸基数は2~8が好ましい。

【0033】このボリオキシアルキレンボリオールは2種以上の混合物であってもよく、その場合の好ましいであれ酸基数、平均水酸基価の範囲は上記の通りである。【0034】(ポリマー分散ポリオール)また上記以外のボリオキシアルキレンポリオールとして、ボリマー分散ボリオールを使用できる。ポリマー分散ボリオールは、ポリオキシアルキレンボリオールをマトリックス中にポリマー微粒子が安定的にないる分散体であり、ボリマーとしては付加重合体系ポリマーや縮重合体系ポリマーがある。このようファーム用ポリオールは公知であり、ボリウレタンフトとして広く用いられている。本発明におけるポリマー分散ポリオールは前記ポリオキシアルはおるポリマー分散ポリオールは前記ポリオキシアルとしてボリオールをマトリックスとして従来の方法できる。従来公知のポリマー分散ポリオールの比較的少

よい。
【0035】ポリマー分散ポリオール中のポリマー微粒子は、アクリロニトリル、スチレン、メタクリレート、
30 アクリレート、その他のビニルモノマーのホモポリマーやコポリマーなどの付加重合体系ポリマーやポリエステル、ポリウレア、ポリウレタン、メラミン樹脂、などの縮重合系ポリマーからなる。

量を前記ポリオキシアルキレンポリオールに添加しても

【0036】このポリマー微粒子の存在により、ポリマー分散ポリオール全体の水酸基価はマトリックスのポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価よりも一般的には低下する。したがって、前記ポリオキシアルキレンポリオールをマトリックスとするポリマー分散ポリオールの全体の水酸基価は80以下、特に3~35であること40が好ましい。

【0037】全ポリオキシアルキレンポリオール中のポリマー微粒子の含有量は、通常40重量%以下であることが好ましい。ポリマー微粒子の量は特に多い必要はなく、また多すぎても、経済的な面以外では不都合ではない。多くの場合3~35重量%、特に3~20重量%が好ましい。また、ポリオール中のポリマー微粒子の存在は必須ではないが、それが存在するとポリウレタンフォームの硬度、通気性、その他の物性の向上に有効である。

【0038】(その他の高分子量活性水素化合物)本発

明において上記のボリオキシアルキレンボリオールとと もに他の高分子量活性水素化合物を任意の成分として併 用できる。

【0039】このような併用できる高分子活性水素化合 物には、1級アミノ基または2級アミノ基を2以上有す る高分子量ポリアミンや1級アミノ基または2級アミノ 基を1以上かつ水酸基を1以上有する高分子量化合物が ある。

【0040】これら高分子量活性水素化合物の官能基あ たりの分子量は400以上、特に800以上で、1分子 10 あたりの官能基の数は2~8が好ましい。官能基あたり の分子量は10000以下が好ましい。

【0041】これら高分子量活性水素化合物としては、 前記のようなポリオキシアルキレンポリオールの水酸基 の一部ないし全部をアミノ基に変換させて得られる化合 物や前記のポリオキシアルキレンポリオールを過剰当量 のボリイソシアネート化合物と反応させて得られる末端 にイソシアネート基を有するプレポリマーのイソシアネ ート基を加水分解してアミノ基に変換して得られる化合 物がある。

【0042】なおこれら高分子量活性水素化合物を使用 する場合、その使用量は全高分子量活性水素化合物中4 0重量%以下、特に20重量%以下が好ましい。

【0043】 (架橋剤) 本発明では架橋剤を使用でき る。架橋剤としては、水酸基、1級アミノ基および2級 アミノ基から選ばれる官能基を2個以上有する化合物が 好ましい。架橋剤の官能基数は2~8であることが好ま しい。このような架橋剤としては、低分子量ピペラジン 系ポリオール、低分子量ピペラジン系ポリオール以外の 低分子量ヒドロキシル化合物、およびポリアミン化合物 30 などがある。なお、架橋剤を使用する場合は高分子量活 性水素化合物100重量部に対して0.1~10重量部 使用することが好ましい。

【0044】(低分子量ピペラジン系ポリオール)低分 子量ピペラジン系ポリオールとは、前述のピペラジン系 ポリオールのうち、分子量の低いものをいう。低分子量 ピペラジン系ポリオールの水酸基あたりの分子量は50 以上1000未満であることが好ましい。より好ましい 上限は700、さらには500、最も好ましくは300 である。水酸基数は2~4が好ましい。

【0045】低分子量ピペラジン系ポリオールは、オキ シエチレン基を含有してもよく、含有しなくてもよい。

【0046】低分子量ピペラジン系ポリオールを使用す る場合は高分子量活性水素化合物100重量部に対して 0.1~10重量部使用することが好ましい。また低分 子量ピペラジン系ポリオールは全架橋剤中50~100 重量%が好ましい。

【0047】 (ヒドロキシル化合物) ヒドロキシル化合 物系架橋剤は、2~8個の水酸基または水酸基とアミノ 基を有することが好ましい。該架橋剤には多価アルコー 50 量ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基の一部ない

ル、多価フェノール、アルカノールアミン、それらにア ルキレンオキシドを付加して得られる低分子量ボリオキ シアルキレンポリオール、およびアミン類にアルキレン オキシドを付加して得られる低分子量ポリオキシアルキ レンボリオール等のボリオールがある。特に水酸基あた りの分子量は50以上1000未満であることが好まし い。より好ましい上限は700、さらには500、最も 好ましくは300である。水酸基数は2~4が好まし

【0048】具体的には、例えば次の化合物があるが、 これらに限定されない。エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘ キサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレン グリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ト リメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビ トール、シュークロース、モノエタノールアミン、ジエ タノールアミン、トリエタノールアミン、N-アルキル ジエタノールアミン、ビスフェノールA、およびこれら の化合物にアルキレンオキシドを開環付加反応させて得 られる低分子量ポリオキシアルキレン化合物、並びに脂 肪族アミン、脂環族アミン、複素環アミン、芳香族アミ ンにアルキレンオキシドを開環付加反応させて得られる 低分子量ポリオキシアルキレン化合物。

【0049】 (ポリアミン化合物) ポリアミン化合物系 架橋剤としては、芳香族ポリアミン、脂肪族ポリアミ ン、脂環式ポリアミンなどがある。ポリアミン化合物系 架橋剤の分子量は60~800が好ましい。

【0050】芳香族ポリアミンとしては芳香族ジアミン が好ましい。芳香族ジアミンとしては、アミノ基が結合 している芳香核にアルキル基、シクロアルキル基、アル コキシ基、アルキルチオ基、電子吸引性基から選ばれた 少なくとも1個の置換基を有する芳香族ジアミンが好ま しく、特にジアミノベンゼン誘導体が好ましい。電子吸 引性基を除く上記置換基はアミノ基が結合した芳香核に 2~4個結合していることが好ましく、特にアミノ基の 結合部位に対してオルト位の少なくとも1個、好ましく はすべてに結合していることが好ましい。電子吸引性基 はアミノ基が結合している芳香核に1または2個結合し ていることが好ましい。電子吸引性基と他の置換基が 1 40 つの芳香核に結合していてもよい。

【0051】アルキル基、アルコキシ基、およびアルキ ルチオ基の炭素数は4以下が好ましく、シクロアルキル 基はシクロヘキシル基が好ましい。電子吸引性基として は、ハロゲン原子、トリハロメチル基、ニトロ基、シア ノ基、アルコキシカルボニル基などが好ましく、特に塩 素原子、トリフルオロメチル基、およびニトロ基が好ま しい。

【0052】脂肪族ポリアミンとしては炭素数6以下の ジアミノアルカンやポリアルキレンポリアミン、低分子

し全部をアミノ基に変換して得られるポリアミン等があ る。さらに、アミノアルキル基を2個以上有する芳香族 化合物、アミノアルキル基を合計2個以上有する芳香族 化合物、および上記のような置換基を有するこれら芳香 族化合物、などの芳香核を有するポリアミンも使用でき

【0053】脂環族ポリアミンとしては、アミノ基およ び/またはアミノアルキル基を2個以上有するシクロア ルカンがある。

【0054】ポリアミン化合物系架橋剤の具体例を次に 挙げるがこれらに限定されない。1-メチル-3,5-ジエチルー2, 4 (あるいは2, 6) ージアミノベンゼ ン (DETDA) 、 2 - クロロー p - フェニレンジアミ ン (C P A) 、1-メチル-3,5-ジメチルチオ-2, 4 (あるいは2, 6) -ジアミノベンゼン、1-ト リフルオロメチルー3,5-ジアミノベンゼン、1-ト リフルオロメチルー4ークロロー3,5-ジアミノベン ゼン、2,4-トルエンジアミン、2,6-トルエンジ アミン、ビス(3,5-ジメチルー4-アミノフェニ ル) メタン、4,4-ジアミノジフェニルメタン、エチ レンジアミン、m-キシレンジアミン、1, 4-ジアミ ノヘキサン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキ サン、イソホロンジアミン。

【0055】 (ポリイソシアネート化合物) ポリイソシ アネート化合物としては、イソシアネート基を2以上有 する芳香族系、脂環族系、または脂肪族系の化合物があ る。具体的には、たとえば、トリレンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート (MD I) 、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート(通 称:クルードMDI)、キシリレンジイソシアネート (XDI)、イソホロンジイソシアネート(IPD I)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、 などのポリイソシアネートやそれらのプレポリマー型変 性体、ヌレート変性体、ウレア変性体、カルボジイミド 変性体などがある。これらは2種以上を混合して使用し てもよい。

【0056】ポリイソシアネート化合物は、イソシアネ ートインデックスが80~100となる割合で使用する ことが好ましい。イソシアネートインデックスとは全活 性水素化合物の1当量に対するポリイソシアネート化合 40 物の当量の100倍をいう。

【0057】 (発泡剤) 本発明では、発泡剤として水お よび/または不活性ガスを使用することが好ましい。不 活性ガスとしては具体的には、空気、窒素などが例示さ れる。これら発泡剤の使用量は特に限定されないが、水 のみを使用する場合、全高分子活性水素化合物100重 量部に対して10重量部まで、特に0.1~8重量部が 適当である。その他の発泡剤も発泡倍率等の要求に応じ て適切な量を使用できる。

化合物を反応させる際、通常、アミン系触媒または有機 金属化合物系触媒を使用する。

【0059】本発明においては、アミン系触媒の添加は 必須ではない。キュア性等の条件に応じて、アミン系触 媒を使用しないか、または使用するとしても全高分子量 活性水素化合物100重量部に対し、0.2重量部以下 とする。

【0060】特に高分子量ピペラジン系ポリオールと低 分子量ピペラジン系ポリオールの併用または高分子アミ ン系ポリオールと低分子ピペラジン系ポリオールの併用 により、アミン系触媒を使用せずにポリウレタンフォー ムを製造できる。

【0061】アミン系触媒を使用する場合の使用量は特 に全高分子量活性水素化合物100重量部に対し、0. 2 重量部未満が好ましく、特に0. 15 重量部以下が好 ましい。

【0062】アミン系触媒としてはトリエチレンジアミ ン、ビス [(2-ジメチルアミノ) エチル] エーテルな どがある。また、アミン系触媒の構造の一部をイソシア ネートと反応するようにヒドロキシル化またはアミノ化 した反応型アミン系触媒も使用できる。反応型アミン系 触媒としては、N,N-ジメチルエタノールアミンHO CH₂ CH₂ N (CH₃) 2 、N, Nージメチルエタノ ールアミンの2エチレンオキシド付加物H(OCH2 C H₂)₃ N (CH₃)₂ 、トリメチルアミノエチルエタ ノールアミンHOCH2 CH2 N (CH3) CH2 CH 2 N (CH₂) 2 がある。

【0063】有機金属化合物系触媒としては、有機スズ 化合物や有機ビスマス化合物、有機鉛化合物、有機亜鉛 30 化合物、などがある。具体的には、たとえば、ジーn-ブチルスズオキシド、ジー n - ブチルスズジラウレー ト、ジ-n-ブチルスズ、ジ-n-ブチルスズジアセテ ート、ジーn-オクチルスズオキシド、ジーn-オクチ ルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロリド、ジ - n - ブチルスズジアルキルメルカプタン、ジー n - オ クチルスズジアルキルメルカプタン、などがある。有機 金属化合物系触媒を使用する場合の使用量は高分子活性 水素化合物100重量部に対して1. 0重量部まで、特 に0.005~1.0重量部が好ましい。

【0064】(その他の添加剤)さらに、良好な気泡を 形成するための整泡剤も多くの場合使用される。整泡剤 としては、たとえばシリコーン系整泡剤や含フッ素化合 物系整泡剤等がある。その他、任意に使用しうる配合剤 としては、たとえば充填剤、安定剤、着色剤、難燃剤、 破泡剤等がある。

【0065】軟質ポリウレタンフォームの成形は低圧発 泡機もしくは高圧発泡機を用いて反応性混合物を直接金 型に注入する方法(すなわち、反応射出成形方法)もし くは、開放状態の金型に反応性混合物を撒く方法で行わ 【0058】 (触媒) ポリオールとポリイソシアネート 50 れることが好ましい。高圧発泡機は通常の2液を混合す るタイプが好ましく、そのうちの1液がポリイソシアネート化合物、他の液はポリイソシアネート化合物以外の全原料の混合物が用いられる。場合によっては、触媒あるいは破泡剤(通常一部の高分子量ポリオールに分散ないし溶解して用いる)を別成分とする合計3成分で反応性混合物を形成し注入することもできる。

【0066】本発明の製造方法は軟質ボリウレタンフォームのうちで、特に高弾性ポリウレタンフォームの製造方法として適する。高弾性ポリウレタンフォームは通常コールドキュア法により製造される(コールドキュアフ 10ォーム)が、コールドキュア法以外の、たとえば、加熱工程を含む方法で製造することもできる。高弾性ポリウレタンフォームはクッション、座席シートなどに用いられる。

[0067]

【実施例】以下、本発明を実施例(例a-1~例a-28 および例b-1~例b-8)および比較例(例a-29~例a-40 および例b-9)により具体的に説明するが本発明はこれらのみに限定されない。

【0068】 [ポリオール] 表1に示した開始剤にプロ 20 ピレンオキシド、次いでエチレンオキシドを反応させて、得たポリオキシアルキレンポリオール (ポリオールA~ L) およびボリオールAとLをベースとしてアクリロニトリルとスチレンの共重合体分を含有するポリマー分散ポリオール (ポリオールA'とL') を使用した。ポリオールA~Lの分子量、官能基数、オキシエチレン基含有量(EO含量、単位:重量%)、水酸基価(単位:mgKOH/g) および開始剤等を表1に示す。なお、表1中のアミノエチルピペラジンはN-(2-アミノエチル) ピペラジンを指す。 30

【0069】 [例a-1~例a-40] 表1に示したポリオールおよび表2に示した原料を表3~8に示した処方で使用した(数字は重量部を示す。ただし、かっこ内の数字はイソシアネートインデックスを示し、単位はなし。)。このうち、ポリイソシアネート化合物の液温を25~30℃に調節し、また、ポリオール、架橋剤および触媒等の混合物の液温を25~30℃に調節した。両者を表3~8に示したイソシアネートインデックスとなる割合で混合し、回転数3000rpmの高速ミキサーで5秒間撹拌した後、反応液を、400mm×400m 40m×400mmのボックス中に注ぎ、反応性(ゲルタイム、ライズタイム)を測定した。結果を表3~8に示

す。

【0070】なお、ゲルタイムとは、反応被が3次元網 状構造になる時間(単位:秒)を示し、ライズタイムと は、発泡挙動が終了する時間(単位:秒)を示す。表中 の×は発泡挙動が終了する前に崩壊したことを示す。

【0071】 [例b-1~例b-9] また、a-5等と同様の処方で調製した反応液を金型中に注ぎ、成形ポリウレタンフォームを得た。処方番号は表に示した。

【0072】成形金型には400mm×400mm×1 00mm(t)の内寸法をもつ金型を使用し、その型温 は58~62℃に調整した。金型からの脱型は、原料注 入後、6分で行った。

【0073】得られたポリウレタンフォームのフォーム 物性、振動特性および成形性を表9~10に示す。な お、成形性の評価は良好:○、不良:×とした。

【0074】また、得られたポリウレタンフォームのキュア性を判断するため、脱型30秒後に指でフォームを圧縮し変形の度合いにより3段階の評価(○:ほぼ指跡変形無し、△:少し指跡変形あるもののフォームの戻りあり、×:指跡変形大でフォームの戻り無し)を行った。結果も表9~10に示す。

【0075】例a-29~例a-40と比較することにより下記のことが明らかである。

【0076】 (1) 例a-1~例a-4および例a-9 ~例a-16をみてわかるように、高分子量ピペラジン系ポリオールを使用することにより、アミン系触媒量を全ポリオールに対して0.2重量%以下という、少ないレベルにすることができる。

【0077】(2)例a-7~例a-8及び例a-26 30 ~例a-28をみてわかるように、低分子量ピペラジン 系ポリオールを使用する方が(1)よりも好ましい。

【0078】 (3) そして、例a-17~例a-22よりわかるように、高分子量アミン系ポリオールと低分子量ピペラジン系ポリオールを併用する方が (2) よりも好ましい。

【0079】 (4) さらに、例a-5~例a-6および 例a-23~例a-25をみてわかるように、高分子量 ピペラジン系ポリオールと低分子量ピペラジン系ポリオールの併用がもっとも好ましい。

40 [0080]

【表1】

Ł	

名称	分子量	官能基数	EO含量	水酸基価	围 始 剤			
A	6000	3	17	28	グリセリン			
В	6000	3	17	28	アミノエチルピペラジン			
С	8000	4	13	28	エチレンジアミン			
D	6500	4	15	34.5	エチレンジアミン			
E	5000	3	15	33. 5	モノエタノールアミン			
F	3000	3	12	56	アミノエチルピペラジン			
G	560	3	0	300	アミノエチルピペラジン			
Н	300	3	0	560	アミノエチルピペラジン			
I	500	4	40	500	エチレンジアミン			
J	300	4	0	750	エチレンジアミン			
К	3500	3	30	48.5	グリセリン			
L	5000	3	15	33. 7	グリセリン			
Α'	A' ポリオールAをベースに重合体分22重量%含有							
L'	ポリス	トールLをヘ	ベースに重台	体分40重量	8 %含有			

[0081]

20【表2】

架橋剤M	ジエタノールアミン
架橋剤N	トリエタノールアミン
触媒O	TEDA (東ソー(株)製、トリエチレンジアミン粉末)
触媒P	TOYOCAT-ET (東ソー (株) 製、ピス [(2ージメチ
	ルアミノ) エチル] エーテルとジプロピレングリコールの重量
	比70/30の混合物
整泡剤Q	S2-1306 (日本ユニカー (株) 製)
整泡剤R	SF-2962 (東レダウコーニング (株) 製)
発泡剤S	水
化合物T	TD I 80 (2,4-TDI /2,6-TDI :80/20の混合物)、NCO基
	含有量 48.3 %
化合物U	化合物T/ポリメリックMDI=(80/20wt%)混合物、
	NCO基含量 44.6%
化合物V	2,4'- MDI 10%、ポリメリックMDI30%を含有する変性
	MD I、NCO基含量 25.0 %
化合物W	化合物U/TD I 80= (90/10wt%) 混合物、NCO基含量
	27.7 %
化合物X	化合物U/TD I 80= (70/30wt%) 混合物、NCO基含量
	33.0 %
	1

[0082]

1/12	_	_	-	-

例	a - 1	a - 2	a - 3	a – 4	a – 5	a - 6	a - 7
ポリオール	B :52	B :52	B :52	B :52	B :52	B :52	A :52
	A':45	A':45	A':45	A':45	A':45 G:4	A':45 H:2	A':45 G:4
	K : 3	K : 3	K : 3	K : 3	K : 3	K : 3	K : 3
整泡剤Q	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
発泡剤S	3. 5	3.5	3.5	3.5	3. 5	3. 5	3.5
触媒O	0	0. 033	0.066	0.133	0	0	0
触媒P	0	0	0	0	0	0	0
化合物W	(87)	(87)	(87)	(87)	(85)	(85)	(85)
ゲルタイム	193	140	113	91	127	126	184
ライズタイム	480	406	280	157	190	186	270

[0083]

* *【表4】

例	a - 8	a-9	a -10	a -11	a -12	a -13	a -14
ポリオール	A :52	B :52					
	A':45						
	H: 2	N:1	M: 2	M:1	M:1	F : 5	F :10
		[N : 1	N : 2		
	K : 3	K : 3	K : 3	K : 3	K : 3	K : 3	K : 3
整泡剤Q	1. 0	1. 0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
発泡剤S	3. 5	3. 5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
触媒O	0	0	0	0	0	0	0
触媒P	0	0	0	0	0	0	0
化合物W	(85)	(87)	(87)	(87)	(87)	(87)	(87)
ゲルタイム	199	185	177	178	145	170	157
ライズタイム	280	476	462	450	356	408	390
		l					

[0084]

【表5】

1Ω

例	a -15	a -16	a -17	a -18	a -19	a -20	a -21
ポリオール	B:52	B:52	C:52	C:52	D:52	D:52	E:52
	A':45						
	J:2	I:2.5	H:2	G:4	H:2	G:4	H:2
	K:3						
整泡剤Q	1. 0	1. 0	1. 0	1.0	1.0	1.0	1.0
発泡剤S	3. 5	3. 5	3. 5	3.5	3.5	3.5	3.5
触媒O	0	0	0	0	0	0	0
触媒P	0	0	0	0	0	0	0
化合物W	(85)	(85)	(85)	(85)	(84)	(84)	(84)
ゲルタイム	146	180	178	172	164	150	180
ライズタイム	430	335	245	223	239	223	258

[0085]

* *【表6】

例	a -22	a -23	a -24	a -25	a -26	a -27	a —28
ポリオール	E :52	B :52	B:52	B :52	A :70	A :70	A :70
	A':45	A':45	A':45	A':45	L':30	L':30	L' :30
	G:4	H: 3	H: 2	H: 2	H:2	H: 2	H:4
	K : 3	K : 3	K : 3	K : 3	į		
整泡剤Q	1.0	1. 0	1.0	1.0			
整泡剤R					1.0	1.0	1.0
発泡剤S	3.5	3. 5	3.5	3.5	5.5	4.5	4.3
触媒O	0	0	0	0	0	0	0
触媒P	0	0	0	0	0	0	0
化合物T		(100)					(100)
化合物U			(100)			(100)	
化合物V				(81)			
化合物W	(84)						i
化合物X					(87)		
ゲルタイム	168	142	152	172	77	65	63
ライズタイム	240	212	223	250	158	138	126
1		l i			1		

[0086]

a - 29	a -30	a -31	a -32	a -33	a -34	a -35
A :52	A :52	A :52	A :52	A :52	C :52	C :52
A':45	A':45	A':45	A':45	A':45	A':45	A':45
			J : 2	I :2.5	J:2	I :2.5
K : 3	K : 3	K : 3	K : 3	K : 3	K : 3	K : 3
1.0	1. 0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
3. 5	3. 5	3. 5	3.5	3.5	3. 5	3. 5
0	0. 033	0.066	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0
(87)	(87)	(87)	(85)	(85)	(85)	(85)
600<	311	198	360<	360<	360<	360<
×	600<	600<	×	×	×	×
	A:52 A':45 K:3 1.0 3.5 0 0 (87)	A:52 A:52 A:45 X:45 X:3 X:3 I.0	A:52 A:52 A:52 A:52 A':45 K:3 K:3 K:3 K:3 S:3 S:3 S:5 O O O O O O O O O O O O O O O O O O O	A:52 A:52 A:52 A:52 A:52 A':45 A':45 A':45 J:2 X:3	A:52 A:52 A:52 A:52 A:52 A:52 A:45 A:45 A:45 A:45 J:2 I:2.5 K:3	A:52 A:52 A:52 A:52 A:52 A:52 A:45 A':45 A':45 A':45 J:2 I:2.5 J:2 X:3

[0087]

* *【表8】

例	a-36	a -37	a -38	a -39	a -40
ポリオール	D :52	D :52	E :52	E :52	A :70
	A':45	A':45	A':45	A' :45	L':30
	J : 2	1 :2.5	J: 2	I :2.5	
	K : 3	K : 3	K : 3	K : 3	
整泡剤Q	1. 0	1.0	1.0	1.0	
整泡剤R					1.0
発泡剤S	3. 5	3, 5	3.5	3.5	4. 5
触媒O	0	0	0 -	0	0.17
触媒P	0	0	0	0	0.10
化合物W	(84)	(84)	(84)	(84)	(100)
ゲルタイム	360<	360<	360<	360<	58
ライズタイム	×	×	×	×	115

[0088]

【表9】

例	b – 1	b-2	b-3	b – 4	b – 5	b – 6
処 方	a - 5	a - 6	a – 7	a – 8	a -17	a -18
[フォーム物性]						
全密度 (kg/m³)	54.6	54.7	54.5	54. 5	54.7	54. 3
25%硬度(kg/314㎡)	23.1	24.4	23. 7	23.1	24.4	24.3
圧縮永久歪 (%)	5.6	5. 2	6.0	5.8	3.9	4.4
湿熱圧縮永久歪(%)	11.6	10.6	12.3	10. 2	8. 2	9.6
反発弾性率 (%)	58	64	61	64	68	63
通気性 (cf/min)	2.3	2.4	2.6	2.1	3.0	2. 2
[振動特性]						
7Hzの伝達率	0.41	0.42	0.43	0.42	0. 37	0. 39
共振周波数 (Hz)	3. 54	3. 47	3. 60	3. 54	3. 40	3. 43
[成形性]						
クラッシング性	0	0	0	0	0	0
[キュア性]	0	0	0	0	0	0

[0089] 【表10】

b-7b-8例 b-9処方 a -19 a -20 a - 33[フォーム物性] 全密度 (kg/m³) 54.6 54.5 54.6 25%硬度 (kg/314m²) 24.4 23.7 23.3 圧縮永久歪 (%) 5.1 5.8 4.7 10.8 10.0 湿熱圧縮永久歪(%) 11.1 反発弾性率 (%) 64 58 63 通気性(cf/min) 2.4 2.6 1.9 [振動特性] 0.42 0.42 7日2の伝達率 0.44 共振周波数 (Hz) 3.54 3. 59 3.53 [成形性] クラッシング性 0 0 0 [キュア性] 0 0

20*【発明の効果】従来、軟質ポリウレタンフォームでは、 フォギングの問題から、微量のアミン系触媒によって、

短時間で良成形品を得ることは非常に困難であった。本 発明によって製造された軟質ポリウレタンフォーム成形 品は、多量のアミン系触媒を使用せずに、キュア性が大 幅に向上する効果が認められる。

40

[0090]

30

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号 FI

技術表示箇所

//(C 0 8 G 18/50

101:00)

C 0 8 L 75:04